

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-162395

(43)Date of publication of application : 21.06.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/027
G03F 1/16
H01L 21/3065

(21)Application number : 06-304990

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1994

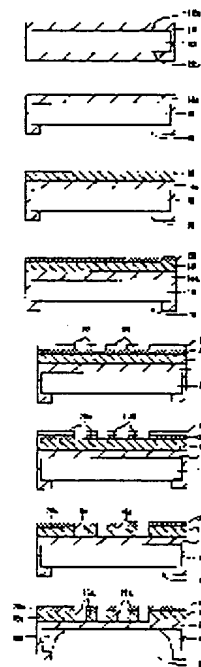
(72)Inventor : ITO TOSHIO

(54) X-RAY MASK AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily manufacture an X-ray mask of high accuracy by a method wherein an X-ray absorbent pattern of Os is formed on an X-ray transmitting thin film.

CONSTITUTION: An SiN film 14 is formed on all the surface of an Si substrate 10 through an LP-CVD method. Then, an opening 16 is provided to the SiN film 14 on the primary surface 12b of the substrate 10 to make the substrate 10 exposed. Then, an Os film 18 is formed on the SiN film 14a on the primary surface 12a of the substrate 10, and an SiO₂ film 20 is formed on the Os film 18 through a CVD method. A resist film is formed on the SiO₂ film 20, a pattern is drawn on the resist film with an electron beam, and the resist film is developed for the formation of a resist pattern 22. The SiO₂ film 20 is subjected to RIE through the intermediary of the resist pattern 22 to obtain a mask pattern 20a. The Os film 18 is subjected to an O₂-RIE process through the mask pattern 20 to form an X-ray absorbent pattern 18a. Then, an Si substrate where the pattern 18a is formed is anisotropically and isotropically etched to remove the substrate 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-162395

(43) 公開日 平成8年(1996)6月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/027

G 0 3 F 1/16

H 0 1 L 21/3065

A

H 0 1 L 21/30

5 3 1 M

5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-304990

(22) 出願日

平成6年(1994)12月8日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 伊東 敏雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大垣 孝

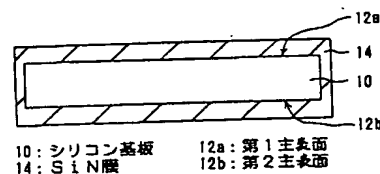
(54) 【発明の名称】 X線マスク及びその製造方法

(57) 【要約】

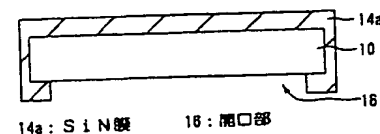
【目的】 高精度で容易なX線マスクの製造方法の提供。

【構成】 シリコン基板10の表面に、メンブレンとなる厚さ2 μ mのSiN膜14を形成する。次に、シリコン基板10の第1主表面12a側のSiN膜14a上に、スパッタ法を用いて厚さ0.5 μ mのオスミウム(Os)膜18を成膜する。次に、Os膜18上に、耐酸素プラズマ性を有する材料であるSiO₂膜20をCVD法により、膜厚0.05 μ mに成膜する。次に、SiO₂膜20上に、レジストパターン22を形成する。次に、レジストパターン22のパターンをSiO₂膜20に転写する。次に、SiNのエッチングマスクパターン20aを介して、Os膜18に対してO₂-RIEを行って、X線吸収体パターン18aを形成する。

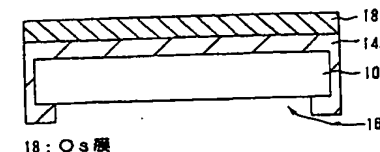
(A)



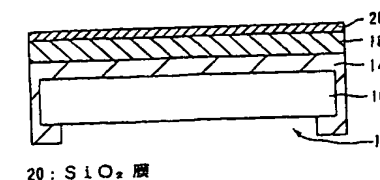
(B)



(C)



(D)



第1実施例(前半)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線透過性薄膜上に、オスミウム (Os) からなるX線吸収体パターンを具備していることを特徴とするX線マスク。

【請求項2】 X線透過性薄膜上に、オスミウム (Os) 膜を形成する工程と、
該オスミウム膜上に、耐酸素プラズマ性を有する材料からなるエッチングパターンを形成する工程と、
該エッチングパターンを介して、前記オスミウム膜に対して、酸素による反応性イオンエッチング (O_2 -RIE) を行って、X線吸収体パターンを形成する工程とを含むことを特徴とするX線マスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、X線リソグラフィに用いて好適なX線マスクおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シンクロトン放射光を用いた等倍露光方式に用いられる、従来のX線マスクの構造およびその製造方法の技術が、例えば文献1:「J. Vac. Sci. Technol. B5 (1), (1987) pp. 283-287」、文献2:「Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) pp. 4086-4090」および文献3:「Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) pp. 4200-4204」に開示されている。

【0003】 文献1に開示の技術によれば、X線吸収体としてタングステン (W) を用い、このX線吸収体のエッチングマスクとして3層のレジストパターンを形成し、 $CBrF_3$ により微細加工を行ってX線吸収体パターンを形成している。尚、通常用いられていた SF_6 では、アンダーカットが入って矩形性の良い加工ができないうのに対して、 $CBrF_3$ を用いれば、レジストがエッチングされて生じた有機物がエッチング中のWの側壁に堆積することにより、異方性良くエッチングが進行して、矩形性の良い $0.5 \mu m$ ラインアンドスペース (L/S) のX線吸収体パターンを形成することができる。

【0004】 また、文献2に開示の技術によれば、X線吸収体としてタングステンとチタンとの合金 (W-Ti合金) を用い、エッチングマスクとしてクロム (Cr) を用い、フッ素系ガスにより微細加工を行ってX線吸収体パターンを形成している。フッ素系ガスを用いると、CrとWとのエッチング選択比を大きく取ることができるので、Crのエッチングマスクの膜厚を薄くすることができる。その結果、Crを加工するレジストマスクの膜厚も薄くできるので、単層レジストプロセスを適用して、 $0.35 \mu m$ L/SのX線吸収体パターンを形成することができる。

【0005】 また、文献3に開示の技術によれば、X線吸収体としてタングステン (W) を用い、エッチングマ

スクとしてアルミナ (Al_2O_3) を用い、フッ素系ガスにより微細加工を行ってX線吸収体パターンを形成している。フッ素系ガスを用いると、 Al_2O_3 とWとのエッチング選択比を大きく取ることができるので、 Al_2O_3 のエッチングマスクの膜厚を薄くすることができる。その結果、 Al_2O_3 を加工するレジストマスクの膜厚も薄くできるので、単層レジストプロセスを適用して、 $0.15 \mu m$ L/SのX線吸収体パターンを形成することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の各文献に開示の技術には、以下に述べる問題点があった。文献1に開示の技術によれば、エッチングマスクである3層レジストパターンのエッチング速度の方が、Wのエッチング速度よりも速い。このため、寸法変換差を抑えて加工するためには、極めて厚い3層レジストパターンを矩形性良く加工する必要がある。しかしながら、3層レジストパターンの膜厚は少なくとも $1.0 \mu m$ は必要であるのに対して、パターンの幅は $0.2 \mu m$ L/S程度である。その結果、3層レジストパターンのアスペクト比が非常に大きくなる。例えば、この場合は $1.0/0.2=5$ にもなる。さらに、このような微細パターンを厚さ $1.0 \mu m$ 程度のW膜に転写するとなると、極めて深い加工を行うことになる。従って、文献1に開示の技術では、寸法後退なし微細加工を行うことは極めて困難であると考えられる。

【0007】 また、文献2に開示の技術によれば、エッチング時のアンダーカットを防ぐために、側壁堆積膜が形成される。しかし、この側壁堆積膜の側壁への堆積の厚を正確に制御することは困難である。このため、この技術によって寸法変換差を抑制して、 $0.35 \mu m$ 未満の密集パターンの加工を行うことは困難であると考えられる。さらに、フッ素系ガスによるX線透過性薄膜 (メンブレン) に対するダメージを避けるために、インジウム錫酸化物 (ITO) 層を設けているため、項定数が多くなってしまうという問題点があった。

【0008】 また、文献3に開示の技術によれば、エッチングマスクとなる Al_2O_3 と、この Al_2O_3 を加工するためのレジストとのエッチング選択比が僅か 0.9 しかない。このため、エッチング時の寸法変換差を十分に抑制することは困難であると考えられる。

【0009】 このため、高精度で容易なX線マスクの製造方法および従来と同程度のコントラストを有する新規なX線マスクの実現が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この出願に係る第1の発明のX線マスクによれば、X線透過性薄膜上に、オスミウム (Os) からなるX線吸収体パターンを具備していることを特徴とする。

【0011】 また、この出願に係る第2の発明のX線マ

スクの製造方法によれば、X線透過性薄膜上に、オスミウム(Os)膜を形成する工程と、このオスミウム膜上に、耐酸素プラズマ性を有する材料からなるエッチングパターンを形成する工程と、このエッチングパターンを介して、オスミウム膜に対して、酸素による反応性イオンエッチング(O_2 -RIE)を行って、X線吸収体パターンを形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0012】

【作用】この出願に係る第1および第2の発明のX線マスクおよびその製造方法によれば、X線吸収体としてオスミウム(Os)を用いる。そして、第2の発明では、Osを加工するのに、酸素による反応性イオンエッチング(O_2 -RIE)を用いる。 O_2 -RIEの際に、オスミウムは四酸化オスミウム($VOsO_4$)となる。この四酸化オスミウムは、その沸点が常圧下で131℃と低いので、 O_2 -RIE時に昇華して速やかに除去される。従って、オスミウムに対する O_2 -RIEのエッチング速度は、従来用いられていたタングステン(W)やチタン(Ti)に対するエッチングレートよりも大きくなる。従って、エッチングマスクパターンとオスミウムとのエッチング選択比を大きくとることができる。このため、エッチングマスクの膜厚を薄くすることができるので、寸法変換差を抑制することができる。

【0013】尚、 O_2 -RIEの技術自体は、微細加工および異方性加工の点で既に技術的に確立された技術である。しかも、エッチングマスクとして用いられる酸素プラズマ耐性を有する無機材料は、種々のものが知られている。従って、プロセスの実態に合わせてこれらの無機材料から任意のものを選択することができる。

【0014】また、従来、フッ素系ガスを用いてX線吸収体パターンを形成する場合には、メンブレンへのエッチングダメージを防ぐために、ITOのようなエッチングストッパーが必要であった。この点、 O_2 -RIEでは、メンブレンへのエッチングダメージがほとんどないので、エッチングストッパーを設ける必要がない。従って、工程をより簡素化することができる。従って、第2の発明によれば、高精度なX線マスクを容易に製造することができる。

【0015】次に、X線吸収体パターンの材料のX線の吸収特性について検討する。Osの原子番号は76、質量数は181である。一方、従来のX線吸収体材料に用いられてきたWの原子番号は74、質量数は184であり、Taの原子番号は73、質量数は181である。従って、Osは、原子番号および質量数共に、従来のX線吸収体材料の値に非常に近い材料である。さらに、リソグラフィ用SOR光として用いられる0.7nm付近におけるOsの質量吸収係数もWやTaのそれと同程度の値を示す。従って、OsをX線吸収体材料として使用しても、マスクコントラストが従来よりも低下するおそれはない。

【0016】

【実施例】以下、図面を参照して、この出願に係る第1の発明のX線マスクおよびX線マスクの製造方法の実施例について合わせて説明する。尚、参照する図面は、これらの発明が理解できる程度に、各構成成分の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示してあるにすぎない。従って、これらの発明は図示例にのみ限定されるものではない。

【0017】＜第1実施例＞図1の(A)～(D)は、この発明のX線マスクの製造方法の実施例の説明に供する前半の断面工程図である。図2の(A)～(D)は、図1の(D)に続く後半の断面工程図である。

【0018】先ず、マスク支持体となるシリコン基板10の第1主表面12aおよび第2主表面12bを含む全表面に、LP-CVD法により、メンブレンとなる厚さ2μmのSiN膜14を形成する。SiN膜14の形成にあたっては、両面研磨された面方位(111)の4インチのシリコン基板10をLPCVD装置の石英反応チャンバ内に設置し、基板10を900℃の温度に加熱する。次に、石英反応チャンバ内にSiH₄とNH₃とを導入して成膜を行う。成膜は、圧力が360mTorr、分圧比がNH₃/SiH₄=1/1の条件で行った。形成されたSiN膜14の膜厚は、エリプソメータで測定したところ2μmであった。また、膜応力は8×10⁸dyn/cm²であった(図1の(A))。

【0019】次に、シリコン基板10の第2主表面12b側のSiN膜14上に、シップレイ社製のMP1400のフォトレジスト(図示せず)を塗布し、水銀ランプを用いて20mm角のパターンを露光し、続いてアルカリ現像してフォトレジストの開口部(図示せず)を形成する。次に、開口部に露出したSiN膜14に対して、SF₆/O₂混合ガスを用いてドライエッチングを行って、SiN膜14aの開口部16の底面にシリコン基板10を露出させる(図1の(B))。

【0020】次に、第2主表面側のフォトレジストを除去後、シリコン基板10の第1主表面12a側のSiN膜14a上に、スパッタ法を用いて厚さ0.5μmのOs膜18を成膜する。成膜にあたっては、マグネトロンDCスパッタ装置を用い、電力0.5kW、スパッタガス(Ar)圧力3mTorrの条件で行った。形成されたOs膜18の膜応力は1×10⁸dyn/cm²であった(図1の(C))。

【0021】次に、Os膜18上に、耐酸素プラズマ性を有する材料であるSiO₂膜20をCVD法により成膜する。ここでは、CVD装置を用い、電力400W、室温の条件下で、テトラエトキシシラン400sccmおよびオゾン化酸素400sccmを導入して厚さ0.05μmのSiO₂膜20を成膜した(図1の(D))。

【0022】次に、SiO₂膜20上に、レジストパタ

ーン22を形成する。ここでは、 SiO_2 膜20上に、日本ゼオン製のZEP520（商品名）を回転塗布してレジスト膜（図示せず）を形成する。次に、レジスト膜をホットプレート上で200℃の温度で2分間プリベークする。次に、レジスト膜に対して加速電圧20kVの電子線を用いて露光量 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で描画を行う。次に、これを日本ゼオン製の専用現像液ZR-100（商品名）で、100秒間現像し、日本ゼオン製の専用リンス液ZIPAR（商品名）で15秒間処理する。次に、現像されたレジスト膜をホットプレート上で110℃の温度で120秒間ポストベークして、レジストパターン22を形成する。得られたレジストパターン22をSEMで観察したところ、最小で $0.08\mu\text{m}$ のラインアンドスペース（L/S）を解像していた（図2の（A））。

【0023】次に、レジストパターン22のパターンを SiO_2 膜20に転写する。ここでは、平行平板エッチャーを用い、電力120W、 CHF_3/O_2 （流量比45/5sccm）、圧力1.0Paの条件下で、レジストパターン22を介して SiO_2 膜20に対して反応性イオンエッチング（RIE）を行ってエッチングマスクパターン20aを形成する。このエッチングの際のレジストと SiN とのエッチング選択比は20程度である。この値は、例えば上記文献2でのレジストとメンブレンとのエッチング選択比0.9に比べて遥かに大きな値である。従って、レジストパターン22のアスペクト比を従来よりも小さくすることができるので、このエッチングの際の寸法変換差を従来よりも抑制することができる（図2の（B））。

【0024】次に、 SiN のエッチングマスクパターン20aを介して、Os膜18に対して、酸素による反応性イオンエッチング（ O_2 -RIE）を行って、X線吸収体パターン18aを形成する。ここでは、平行平板エッチャーを用い、電力120W、 O_2 流量20sccm、圧力0.8Paの条件下で、エッチングマスクパターン20aのパターンをOs膜18に転写する。このエッチングの際の SiN とOsとのエッチング選択比は150程度である。従って、エッチングマスクパターン20aのアスペクト比を従来よりも小さくすることができるので、このエッチングの際の寸法変換差を従来よりも抑制することができる。得られたX線吸収体パターン18aを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、最小で $0.1\mu\text{m}$ L/Sを解像していた（図2の（C））。

【0025】次に、X線吸収体パターン18aが形成されたシリコン基板を、30体積%KOHに浸漬して、開口部16に露出したシリコン基板10部分に対して異方的にエッチングを行い、続いて、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ に浸漬して等方的にエッチングを行うことにより、X線吸収体パターン18a直下部分のシリコン基

板10部分を除去する。開口部16の周辺部に残存したシリコン基板部分10aは、X線マスクのマスク支持体（フレーム）となる（図2の（D））。

【0026】前述したように、OsのX線吸収体パターンの画成に、微細加工性、異方加工性および選択性に優れた O_2 -RIE技術を用いる。その結果、エッチングマスクの膜厚を薄くして、 $0.1\mu\text{m}$ レベルの微細なX線吸収体パターンの形成が可能となる。そして、従来のX線吸収体の材料と同等のコントラストが得られる新規な材料としてOsを用いたX線マスクを得ることができ

る。

【0027】＜第2実施例＞第2実施例では、X線透過性薄膜（メンブレン）の材料として、 SiN の代わりに SiC を使用する。 SiC 膜は、 SiN 膜よりもX線によるダメージの発生が少なく、また、通常、応力も小さいことが知られている。

【0028】 SiC 膜22aの成膜にあたっては、両面研磨された面方位（111）の4インチのシリコン基板をLPCVD装置の石英反応チャンバ内に設置し、基板を1100℃の温度に加熱する。次に、石英反応チャンバ内に SiHCl_3 、 C_3H_8 および H_2 を導入して成膜を行う。成膜は、圧力が360mTorrの条件で行った。形成された SiC 膜14の膜厚は、エリブソメータで測定したところ $2\mu\text{m}$ であった。また、膜応力は $5 \times 10^8 \text{ dyn}/\text{cm}^2$ であった。

【0029】以下の第2実施例の製造工程は、X線透過性薄膜の材料として SiN の代わりに SiC を使用する他は、第1実施例の製造工程と同一である。従って、第2実施例の製造工程の説明は省略する。

【0030】図3に、第2実施例で得られたX線マスクの断面図を示す。このX線マスクの構造は、X線透過性薄膜に SiN 膜の代わりに SiC 膜22aを設けている他は、第1実施例のX線マスクの構造と同一である。

【0031】上述した実施例では、これらの発明を特定の材料を使用し、特定の条件で形成した例について説明したが、これらの説明を多くの変更および変形を行うことができる。例えば、上述した実施例では、X線吸収体パターンのエッチングマスクとして、 SiO_2 膜を形成したが、エッチングマスクの材料としては、例えば、アルミニウム（Al）もしくはチタン（Ti）といった金属材料やシリコン（Si）を用いることができ、さらに、これらの材料の酸化物、例えば、 Al_2O_3 、 TiO_2 といった金属酸化物を用いることもできる。

【0032】

【発明の効果】この出願に係る第1および第2の発明のX線マスクおよびその製造方法によれば、X線吸収体としてオスミウム（Os）を用いる。そして、第2の発明では、Osを加工するのに、酸素による反応性イオンエッチング（ O_2 -RIE）を用いる。 O_2 -RIEの際に、オスミウムは四酸化オスミウム（ VOI ）とな

る。この四酸化オスミウムは、その沸点が常圧下で131℃であるので、 O_2 -RIE時に昇華して速やかに除去される。従って、オスミウムに対する O_2 -RIEのエッチング速度は、従来用いられていたタングステン

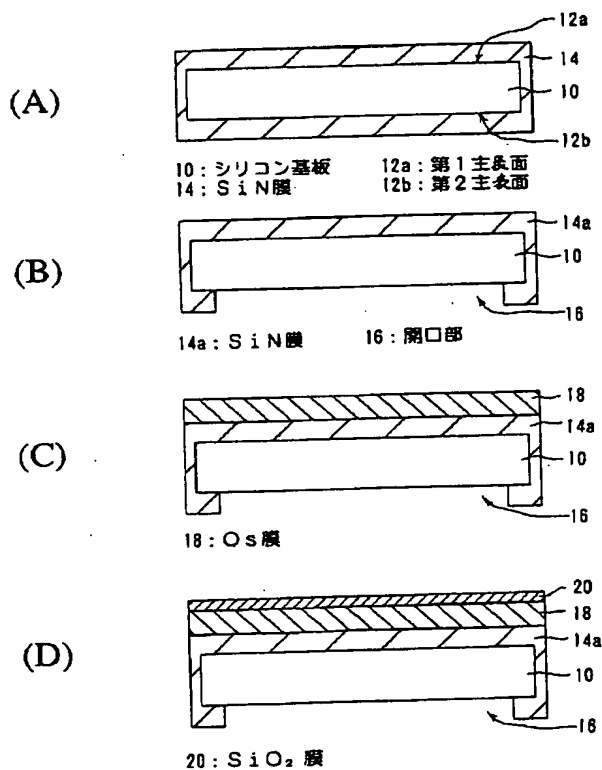
(W) やチタン (Ti) に対するエッチングレートよりも大きくなる。従って、エッチングマスクパターンとオスミウムとのエッチング選択比を大きくとることができる。このため、エッチングマスクの膜厚を薄くすることができるので、寸法変換差を抑制することができる。従って、高精度なX線マスクを容易に製造することができる。

【0033】また、OsをX線吸収体材料として使用することにより、マスクコントラストを従来に比べて低下させることのない新規な材料でX線マスクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (A) ~ (D) は、第1実施例のX線マスクの製造工程の説明に供する前半の断面工程図である。

【図1】



第1実施例 (前半)

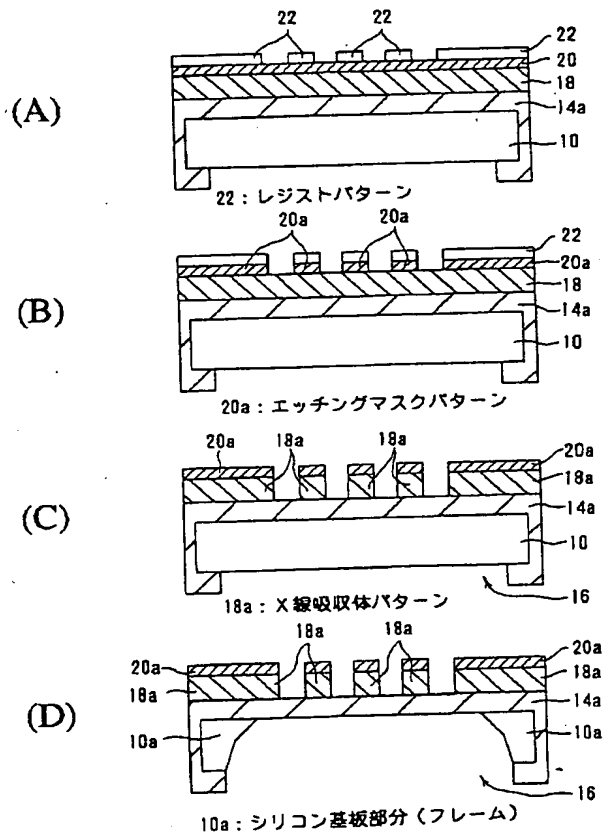
【図2】 (A) ~ (D) は、図1の (D) に続く後半の断面工程図である。

【図3】 第2実施例のX線マスクの構造の説明に供する断面図である。

【符号の説明】

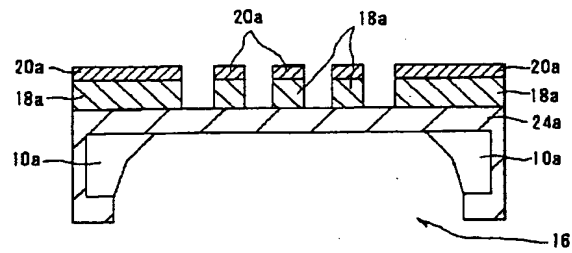
- 10: シリコン基板
- 10a: シリコン基板部分 (フレーム)
- 12a: 第1主表面
- 12b: 第2主表面
- 14, 14a: SiN膜
- 16: 開口部
- 18: Os膜
- 18a: X線吸収体パターン
- 20: SiO₂膜
- 20a: エッチングマスクパターン
- 22: レジストパターン
- 24a: SiC膜

【図2】



第1実施例 (後半)

【図3】



24a: SiC膜

第2実施例

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/302

H